

09/937965

415 Rec'd PCT/PTO 02 OCT 2001

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re the Application of

Heribert SCHMIDT et al

Serial No.: (National Phase of PCT/DE00/00918)

Filed: October 2, 2001

For: DEVICE FOR THE DETERMINING THE DENSITY OF AN ELECTROLYTE

**NOTICE OF CLAIM FOR PRIORITY**

Honorable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

German Application No. 199 15 328.0, Filed April 3, 1999.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

Date: Oct 2, 2001

By: 

Anthony P. Venturino  
Registration No. 31,674

APV/kag  
ATTORNEY DOCKET NO. APV31524

STEVENS, DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.  
1615 L Street, N.W., Suite 850  
Washington, D.C. 20036  
Tel: 202-408-5100 / Fax: 202-408-5200

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

DE 00 / 918



EV

<b>09/937965</b>	
REC'D 14 JUN 2000	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 15 328.0

**Anmeldetag:** 03. April 1999

**Anmelder/Inhaber:** Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, München/DE

**Bezeichnung:** Vorrichtung zur Dichtebestimmung eines  
Elektrolyten

**IPC:** G 01 N, H 01 M

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.**

München, den 02. Juni 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, likely belonging to the President of the German Patent and Trademark Office.

Ebert

### Vorrichtung zur Dichtebestimmung eines Elektrolyten

- 5 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Dichtebestimmung eines Elektrolyten mit wenigstens zwei mit einer offenen Rohrmündung unterschiedlich tief in den Elektrolyten eintauchenden Tauchrohren, die jeweils bis zu einer zugeordneten Gastiefe mit Gas befüllbar sind und zueinander eine festgelegte Gastiefendifferenz aufweisen, und mit wenigstens einem Drucksensor zur  
10 Ermittlung des Druckunterschiedes in den Tauchrohren.

- Eine solche Vorrichtung ist beispielsweise aus dem von Prof. Dr. P. Profos herausgegebenen und im Vulkan Verlag aus Essen im  
15 Jahre 1987 erschienenen "Handbuch der Industriellen Meßtechnik" bereits bekannt. In dem in der vierten Auflage auf den Seiten 639 bis 640 erschienenen Artikel "Hydrostatische Meßmethoden" ist eine Vorrichtung offenbart, bei der ein inertes Gas durch zwei unterschiedlich tief in eine Flüssigkeit eintauchende Tauchrohre  
20 eingeblasen wird. Der aus der tiefergelegenen Rohrmündung austretende Gasstrom hat einen größeren hydrostatischen Druck der Flüssigkeit zu überwinden als derjenige, der aus der höhergelegenen Rohrmündung austritt. Der in den Röhrchen herrschende Differenzdruck ist allein von der Flüssigkeitsdichte abhängig.  
25 Durch eine Verbindung der Tauchrohre mit einem Differenzdruckmanometer ist somit die Dichte der Flüssigkeit berechenbar. Das fortwährende Einblasen des inerten Gases erfordert jedoch eine technisch aufwendige Gasdruckversorgung, die fehleranfällig ist und einen hohen Energieverbrauch verursacht. Darüberhinaus ist  
30 die Gasdruckversorgung auf Grund ihres Eigenvolumens sperrig. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die ständige Gaserzeugung in der Flüssigkeit oftmals unerwünscht im Hinblick auf Korrosion und Einbringung von Fremdstoffen ist.

- Die DE 30 30 779 offenbart ein Verfahren zur Messung des Ladezustandes elektrischer Akkumulatoren sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Die dort offenbarte Vorrichtung umfaßt ein vertikal angeordnetes, druckfestes Rohr, das mit Gas oder einer Flüssigkeit gefüllt ist und an dem auf unterschiedlichen Höhen Gasbälge angeschlossen sind. Zwischen den Anschlußstellen der Gasbälge ist ein Druckaufnehmer angeordnet, der über eine Meßleitung mit einem externen elektronischen Anzeigegerät verbunden ist. Der Druckaufnehmer dichtet das Rohr ab, so daß dem Anzeigegerät der an den Gasbälgen herrschende Differenzdruck und somit eine zwischen den Gasbälgen herrschende Durchschnittsdichte entnehmbar ist. Das von der Vorrichtung beanspruchte Eigenvolumen ist jedoch aufgrund der Querausdehnung der Gasbälge beträchtlich, so daß eine solche Vorrichtung beispielsweise in enggepackten Bleiakkumulatoren nicht verwendbar ist. Ferner entstehen aufgrund des Eigenvolumens der Gasbälge selbst Ungenauigkeiten hinsichtlich der exakten Eintauchtiefe der Gasbälge.
- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung der eingangs genannten Art bereitzustellen, die eine einfache, wenig fehleranfällige Gasbefüllung der Tauchrohre erlaubt und die dabei ein möglichst geringes Eigenvolumen aufweist.
- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in den Tauchrohren an eine Spannungsquelle angeschlossene Elektroden angeordnet sind, mit denen bei Kontakt mit dem Elektrolyten Gas zum Befüllen der Tauchrohre bis zur jeweiligen Gastiefe erzeugbar ist.
- Die elektrochemische Gaserzeugung vereinfacht das Befüllen der Tauchrohre und macht eine fehleranfällige mechanische Gasdruck-erzeugung überflüssig, so daß lästige Wartungsarbeiten entfallen. Die Anordnung der Elektroden im Innern der Tauchrohre verkleinert darüberhinaus die Vorrichtung und erleichtert daher ihre

Anwendung in Bereichen, die durch eine effektive Raumausnutzung gekennzeichnet sind.

5 In einer bevorzugten Ausgestaltung weist die erfindungsgemäße Vorrichtung senkrecht ausgerichtete Tauchrohre auf, wobei die jeweilige Elektrode eine Eintauchtiefe aufweist, die mit der Gastiefe des jeweiligen Tauchrohres im wesentlichen übereinstimmt.

10 Zum Anschluß der Elektroden an die elektrische Spannungsquelle sind vorteilhafterweise Elektrodenanschlußleitungen vorgesehen, die jeweils von einer säurefesten Isolierung umgeben sind.

15 In einer zweckmäßigen Weiterentwicklung besteht die jeweilige Elektrodenanschlußleitung aus einem elastischen Material und weist eine in Querrichtung gewellte Drahtstruktur auf, so daß in einer gestreckten Stellung über die sich einstellenden Federkräfte Andruckkräfte an eine Innenwandung des jeweiligen Tauchrohres zur Halterung der jeweiligen Elektrode erzeugbar sind.

20 In einer Variante dazu weist das jeweilige Tauchrohr in seinem Inneren eine Elektrodenfixierung auf, die aus einem elastischen Kunststoffmaterial besteht und die über radial verlaufende Querverstrebungen und einen mit den Querverstrebungen verbundenen Kreisabschnitt mit einer Durchgangsöffnung zum Hindurchführen  
25 der Elektrodenanschlußleitung verfügt, wobei der Kreisabschnitt fest mit der Elektrodenanschlußleitung verbunden ist und die Länge der Querverstrebungen so an den Innendurchmesser des jeweiligen Tauchrohres angepaßt ist, daß in einer in das jeweilige Tauchrohr eingefügten Stellung die zur Fixierung der jeweiligen  
30 Elektrode notwendigen Haltekräfte erzeugbar sind.

In einer weiteren Variante dazu ist ein auf die Rohrmündung des jeweiligen Tauchrohres gasdicht aufschiebbarer Halterungsaufsatz vorgesehen, der an seinem von dem jeweiligen Tauchrohr abgewandten, abgeschrägten Ende eine Gasaustrittsöffnung sowie  
35

einen mit der jeweiligen Elektrode fest verbundenen Einspannbereich aufweist.

- 5 In einer bevorzugten Ausgestaltung weisen die Tauchrohre zur Vereinfachung der Ablösung austretender Gasbläschen abge-schrägte Rohrmündungen auf.

- 10 In einer diesbezüglichen Weiterentwicklung weisen die Tauchrohre festgelegte seitliche Durchtrittsöffnungen auf, wobei bei einem weiteren abweichenden Ausführungsbeispiel eine seitliche Ein-kerbung der Tauchrohre vorgesehen ist.

- 15 An ihrem von dem Elektrolyten abgewandten Ende sind die Tauch-  
rohre vorteilhafterweise mit einem Verbindungsstutzen gasdicht  
verbunden, der aus Kunststoff hergestellt ist und in seiner Seiten-  
wandung eine zum gasdichten Durchführen der jeweiligen Elek-  
trodenanschlußleitung eingerichtete Leitungsdurchführung auf-  
weist.

- 20 Davon abweichend weist die erfindungsgemäße Vorrichtung in  
einem anderen Ausführungsbeispiel Tauchrohre auf, die an ihrem  
vom Elektrolyten abgewandten Ende mit einem Verbindungs-  
stutzen gasdicht verbunden sind, der zumindest abschnittsweise  
eine elektrisch leitende Seitenwandung aufweist, an deren Außen-  
25 und Innenseite die jeweilige Elektrodenanschlußleitung leitend  
befestigt ist.

- 30 In einer bevorzugten Ausgestaltung sind die in eine wässrige  
Elektrolytlösung eintauchenden Elektroden aus einem Material mit  
geringer Wasserstoffüberspannung hergestellt und zur Bildung von  
Wasserstoffgas an eine in einem geladenen Zustand negative  
Akkumulatorelektrode eines Akkumulators angeschlossen.

- 35 In einem hiervon abweichenden Ausführungsbeispiel umfaßt die  
erfindungsgemäße Vorrichtung einen Gleichspannungswandler, der

zum Umwandeln einer zwischen zwei Akkulatorelektroden abfallenden Gleichspannung in eine höhere Gleichspannung und zum Anlegen der erhöhten Spannung an die Elektroden einerseits und andererseits an eine von einem mikroperforierten Hüllrohr umgebenen Gegenelektrode eingerichtet ist.

10 Dabei sind die Elektroden zweckmäßigerweise zur elektrochemischen Wasserstoffgasbildung bezüglich der Gegenelektrode negativ aufgeladen.

Hiervon abweichend können die Elektroden zur elektrochemischen Sauerstoffgasbildung bezüglich der Gegenelektrode positiv aufgeladen sein.

15 Weiterhin ist es zweckmäßig, die Elektroden und die jeweils zugeordnete Elektrodenanschlußleitung einstückig und aus einem einheitlichen Material, insbesondere aus Blei, herzustellen.

20 In einer Variante hierzu ist die Elektrodenanschlußleitung aus Kupfer oder Graphit hergestellt und mit der jeweiligen Elektrode mittels einer Löt- oder Schweißnaht verbunden.

25 Besteht die Elektrode erfindungsgemäß aus Paladium, Platin oder einer ähnlichen Legierung mit lediglich geringer Wasserstoffüberspannung, ist es zweckmäßig, daß die jeweilige Elektrode als Beschichtung im Endbereich der jeweiligen Elektrodenanschlußleitung ausgebildet ist, wobei der nichtbeschichtete Abschnitt der jeweiligen Elektrodenanschlußleitung von einer säureresistenten Isolierung umgeben ist.

30 In einem davon abweichenden Ausführungsbeispiel ist die jeweilige Elektrode als Beschichtung eines Endbereichs der Innenwandung des jeweiligen Tauchrohres ausgebildet, an die sich eine jeweils als Elektrodenanschlußleitung wirkende Beschichtung elektrisch leitend anschließt.

35



In einer weiteren zweckmäßigen Weiterentwicklung umfaßt die Vorrichtung einen in den Elektrolyten eintauchenden Temperaturfühler, wobei der Temperaturfühler und der oder jeder Drucksensor zur Digitalisierung von Meßsignalen mit einer Meßwertverarbeitung verbunden sind, die über einen Datenbus an einen Mikrokontroller zur Berechnung des Ladezustandes aus der gemessenen Säuredichte des Akkumulators angeschlossen ist.

10 Für eine vorteilhafte kompakte Ausgestaltung der Vorrichtung weisen zwei Tauchrohre unterschiedlich große Durchmesser auf, wobei sich das erste Tauchrohr wenigstens abschnittsweise innerhalb des zweiten Tauchrohres erstreckt.

15 Bei einem anderen Ausführungsbeispiel verfügt die erfindungsgemäße Vorrichtung über einen elastischen Außenschlauch, der zur Halterung zwei Tauchrohre, das Hüllrohr, den Temperaturfühler und eine Temperaturmeßleitung umspannt.

20 Bei einem Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Messung einer Säureschichtung ist eine beliebige Anzahl von Tauchrohren und eine gegenüber der Anzahl der Tauchrohre um eins verminderte Anzahl von Drucksensoren zur Messung des Druckunterschiedes jeweils zwischen Tauchrohren eines Tauchrohrpaares vorgesehen, wobei die den Drucksensoren jeweils zugeordneten Tauchrohrpaare mit ihren jeweiligen Gastiefen Schichtbereiche des Elektrolyten in unterschiedlicher Tiefe begrenzen, so daß die von den Drucksensoren gelieferten Meßdaten den Schichtbereichen zuordenbar sind.

30 Weitere zweckmäßige Ausgestaltungen und Vorteile der Erfindung sind Gegenstand der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen der Erfindung unter Bezug auf die Figuren der Zeichnungen, wobei sich entsprechende Bauteile mit den gleichen Bezugszeichen versehen sind. Es zeigen:

35

- Fig. 1 Querschnittansicht eines Bleiakkumulators mit mehreren möglichen Anordnungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung,
- 5 Fig. 2 eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels der Vorrichtung gemäß Fig. 1,
- Fig. 3 eine schematische Darstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels der Vorrichtung gemäß Fig. 1,
- 10 Fig. 4 eine schematische Darstellung eines dritten Ausführungsbeispiels der Vorrichtung gemäß Fig. 1,
- 15 Fig. 5 eine seitliche Schnittansicht einer Elektrode mit Elektrodenanschlußleitung zur Verwendung in einer Vorrichtung gemäß Fig. 1,
- 20 Fig. 6 eine Variante der Elektrode mit Elektrodenanschlußleitung gemäß Fig. 5 in einer seitlichen Schnittansicht,
- 25 Fig. 7 eine Seitenansicht eines ersten Ausführungsbeispiels eines Tauchrohres zur Verwendung in einer Vorrichtung gemäß Fig. 1,
- 30 Fig. 8 eine Variante des Tauchrohres gemäß Fig. 7 in einer Seitenansicht,
- Fig. 9 eine Seitenansicht eines zweiten Ausführungsbeispiels eines Tauchrohres zur Verwendung in einer Vorrichtung gemäß Fig. 1,
- 35 Fig. 10 eine Variante des Tauchrohres gemäß Fig. 9 in einer Seitenansicht,

- Fig. 11 eine Seitenansicht eines bevorzugten Ausführungsbeispiels eines Tauchrohres zur Verwendung in einer Vorrichtung gemäß Fig. 1,
- 5 Fig. 12 eine Variante des Tauchrohres gemäß Fig. 11 in einer Seitenansicht,
- Fig. 13 eine Seitenansicht einer kompakten Tauchrohranordnung gemäß Fig. 2,
- 10 Fig. 14 eine Querschnittansicht der Tauchrohranordnung gemäß Fig. 13,
- Fig. 15 eine Seitenansicht einer kompakten Tauchrohranordnung gemäß Fig. 3,
- 15 Fig. 16 eine Querschnittansicht der Tauchrohranordnung gemäß Fig. 15,
- 20 Fig. 17 eine Variante der Tauchrohranordnung gemäß Fig. 16,
- Fig. 18 eine die Halterung der Elektrode in dem Tauchrohr verdeutlichende seitliche Schnittansicht,
- 25 Fig. 19 eine Querschnittansicht des Tauchrohres gemäß Fig. 18,
- Fig. 20 eine seitliche Schnittansicht eines weiteren Ausführungsbeispiels des Tauchrohres gemäß Fig. 18,
- 30 Fig. 21 eine Querschnittansicht des Tauchrohres gemäß Fig. 20,

- Fig. 22 eine seitliche Schnittansicht eines weiteren Ausführungsbeispiels des Tauchrohres gemäß Fig. 18,
- 5 Fig. 23 eine Querschnittansicht des Tauchrohres gemäß Fig. 22,
- 10 Fig. 24 eine seitliche Schnittansicht eines Tauchrohres mit einem Halterungsaufsatz zur Fixierung der jeweiligen Elektrode,
- Fig. 25 eine seitliche Schnittansicht eines aus dem Elektrolyt herausragenden Tauchrohrendes mit einem Verbindungsstutzen aus Kunststoff,
- 15 Fig. 26 eine seitliche Schnittansicht eines aus der Elektrolytlösung herausragenden Tauchrohrendes mit einem metallischen Verbindungsstutzen und
- 20 Fig. 27 eine seitliche Schnittansicht eines aus der Elektrolytlösung herausragenden Tauchrohrendes mit einem Verbindungsstutzen aus Kunststoff, der einen metallischen Leitungsabschnitt aufweist.
- 25 Fig. 1 zeigt eine Querschnittansicht eines Bleiakkumulators 1 mit mehreren möglichen Anordnungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung 2. Der Bleiakkumulator 1 umfaßt ein Akkumulatorgehäuse 3, das eine verdünnte Schwefelsäure 4 mit einem spezifischen Gewicht von 1,0 Kilogramm pro Liter beziehungsweise 1,35 Kilogramm pro Liter als Elektrolyt beinhaltet. Zur Ausbildung der
- 30 Akkumulatorelektroden ragen Bleielektroden 5 sowie Bleidioxid-elektroden 6 in die Schwefelsäure 4 hinein, die in einer sich abwechselnden Reihenfolge parallel zueinander angeordnet sind. Dabei besteht die Bleielektrode 5 aus einem tragendem Bleigerüst, dessen Oberfläche von einer schwammförmigen porösen Bleischicht überzogen ist. Zur verbesserten elektrischen Isolation sind
- 35

zwischen den Akkumulatorelektroden 5, 6 Separatoren 7 angeordnet.

Die Schwefelsäure 4 ist an den elektrochemischen Reaktionen des Bleiakkumulators 1 unmittelbar beteiligt, so daß die Dichte der Schwefelsäure 4 mit dem Ladezustand des Bleiakkumulators 1 unmittelbar verknüpft ist. Ist die Temperatur der Schwefelsäure 4 bekannt, läßt sich der Ladezustand des Bleiakkumulators 1 aus der Dichte berechnen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Schwefelsäure 4 nicht homogen in dem Bleiakkumulator 1 verteilt ist und Dichteschwankungen auftreten können. Es ist daher vorteilhaft, die Säuredichte wie in Fig. 1 angedeutet mit mehreren Vorrichtungen 2 gleichzeitig oder mit einer Vorrichtung 2 zeitversetzt an unterschiedlichen Stellen des Bleiakkumulators 1 zu bestimmen, um detailliertere Aussagen über den Ladezustand des Bleiakkumulators 1 treffen zu können. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang Messungen der Säureschichtung interessant, wobei die Dichte der Schwefelsäure 4 in unterschiedlichen Tiefen des Elektrolyts gemessen wird. Aus diesem Grund weist die erfindungsgemäße Vorrichtung 2 ein im Vergleich zum gesamten Bleiakkumulator 1 geringes Eigenvolumen aus. Die Dichte der Schwefelsäure 4 ist somit an mehreren Stellen und insbesondere in unterschiedlichen Tiefen gleichzeitig bestimmbar.

Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels der Vorrichtung 2 gemäß Fig. 1. In dem Akkumulatorgehäuse 3 ist neben der Bleielektrode 5, der Bleidioxid-elektrode 6 und dem Separator 7 ein Temperaturfühler 8 zur Messung der Temperatur der Schwefelsäure 4 vorgesehen. Weiterhin sind ein senkrecht erstes Tauchrohr 9 und ein senkrecht zweites Tauchrohr 10 erkennbar, die unterschiedlich tief in die Schwefelsäure 4 eintauchen.

Innerhalb des ersten Tauchrohres 9 ist eine erste Elektrode 11 konzentrisch angeordnet, die über eine erste Elektrodenanschluß-

leitung 12 mit einem Bleielektrodenanschluß 13 der Bleielektrode 5  
 verbunden ist. An seinem aus der Schwefelsäure 4 hervorragenden  
 Ende weist das erste Tauchrohr 9 eine erste Schlauchanbin-  
 dung 14 auf, die das erste Tauchrohr 9 mit einem ersten Ein-  
 gangsstutzen 15 eines als Differenzdrucksensor 16 ausgebildeten  
 Drucksensors verbindet. Das zweite Tauchrohr 10 ist entspre-  
 chend über eine zweite Schlauchanbindung 17 mit einem zweiten  
 Eingangsstutzen 18 des Differenzdrucksensors 16 verbunden.  
 Dabei ist ein konzentrisch im Inneren des zweiten Tauchrohres 10  
 angeordnete zweite Elektrode 19 über eine zweite Elektroden-  
 anschlußleitung 20 ebenfalls mit dem Bleielektrodenanschluß 13  
 der Bleielektrode 5 verbunden.

Im geladenen Zustand des Bleiakkumulators 1 ist die Bleielektrode  
 5 gegenüber der Bleidioxidelektrode 6 negativ aufgeladen. Der  
 Betrag dieses negativen Potentials ist grundsätzlich ausreichend,  
 Hydroniumionen zu Wasserstoff unter Gasbildung an der Bleielek-  
 trode 5 zu reduzieren. An der schwammförmigen, porösen Bleibe-  
 schichtung der Bleielektrode 5 stellt sich jedoch eine zur Hem-  
 mung dieser unerwünschten Reaktion ausreichend große Wasser-  
 stoffüberspannung ein.

In dem gezeigten Ausführungsbeispiel sind die erste Elektrode 11  
 und die zweite Elektrode 19 aus Platin hergestellt. Platin weist  
 eine vergleichsweise vernachlässigbare Wasserstoffüberspannung  
 auf, so daß bei Kontakt der Elektroden 11, 19 mit der wässrigen  
 Schwefelsäure 4 auf elektrochemischem Wege gasförmiger Was-  
 serstoff erzeugt wird, der in den Tauchrohren 9, 10 nach oben  
 steigt und die Schwefelsäure 7 aus dem Inneren der Tauchrohre 9,  
 10 verdrängt bis eine den Tauchrohren 9, 10 zugeordnete erste  
 Gastiefe 21 beziehungsweise zweite Gastiefe 22 erreicht ist.  
 Dabei ist die Gastiefe 21 oder 22 die von der Oberfläche der  
 Schwefelsäure 4 aus gemessenen Tiefe, bis zu der das Tauchrohr  
 9, 10 mit Gas befüllbar ist, bevor es aus dem jeweiligen Tauchrohr  
 9 oder 10 austritt und in Blasenform unter Überwindung des

jeweiligen hydrostatischen Drucks der Schwefelsäure 4 an die Oberfläche steigt.

- 5 Sind die Tauchrohre 9, 10 bis zur ihrer jeweiligen Gastiefe 21, 22 mit Gas befüllt, ist der in den Tauchrohren 9, 10 jeweils herrschende Druck  $p$  gleich dem Druck, den eine Flüssigkeitssäule der wässerigen Schwefelsäure 4 erzeugt, deren Höhe  $h$  der Gastiefe 21, 22 des jeweiligen Tauchrohres 9, 10 entspricht. Der Druck einer Flüssigkeitssäule berechnet sich mit Hilfe der Erdbeschleunigung  $g$  nach der Formel  $p = \rho g h$  und ist von der Dichte  $\rho$  der Flüssigkeit abhängig. Wie in Fig. 2 schematisch gezeigt ist, weisen die Tauchrohre 9, 10 eine festgelegte und voreingestellte Gastiefendifferenz  $d$  zwischen der ersten Gastiefe 21 und der zweiten Gastiefe 22 auf. Mit der Gastiefendifferenz  $d$  läßt sich über den 10 am Differenzdrucksensor 16 aufgenommenen Differenzdruck  $\Delta p$ , der dem Druckunterschied in den Tauchrohren 9, 10 entspricht, die Dichte der Schwefelsäure 4 nach der Formel
- 15

$$\rho = \frac{\Delta p}{g d}$$

bestimmen.

- 20 In einem anderen, nicht gezeigten Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist der Druckunterschied durch zwei jeweils zur Messung des absoluten Druckes in dem Tauchrohr 9 beziehungsweise 10 eingerichtete Drucksensoren unter anschließender elektrischer oder rechnerischer Differenzbildung der gemessenen Druckwerte ermittelbar.
- 25

- Der Ausrichtung der jeweiligen Elektrode 11, 19 auf die jeweilige Gastiefe 21, 22 kommt eine besondere Bedeutung zu. Ist die Eintauchtiefe der Elektroden 9, 10 größer als die jeweils zugeordnete Gastiefe 21 beziehungsweise 22, stellt sich eine fortwährende Gasbildung ein, die den Ladezustand des Bleiakkumulators 1 einseitig belastet. Ist die Eintauchtiefe der Elektroden 11, 19
- 30

geringer als die Gastiefe 21 oder 22 des jeweils zugeordneten Tauchrohres 9, 10 ist der jeweilige Innendruck der Tauchrohre 9, 10 von der jeweiligen Gastiefe 21, 22 der Tauchrohre 9, 10 unabhängig, so daß die Säuredichte nicht mehr anhand des gemessenen Differenzdruckes über die bekannte Gastiefendifferenz d bestimmbar ist.

Um unnötige Ladungsverluste der Bleielektrode 5 und gleichzeitig Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Ladungszustandes des Bleiakkumulators 1 zu vermeiden, stimmt die jeweilige Eintauchtiefe der Elektroden 11, 19 im wesentlichen mit der jeweiligen Gastiefe 21, 22 der Tauchrohre 9, 10 überein. Auf diese Weise wird nach dem Befüllen der Tauchrohre 9, 10 mit Gas bis zur Gastiefe 21, 22, die elektrolytische Reaktion unterbrochen, da die Schwefelsäure nicht länger in Kontakt mit den Elektroden 11, 19 ist.

Der Ladezustand des Bleiakkumulators 1 ist mit bekannter Dichte und Temperatur der Schwefelsäure 4 berechenbar. Daher ist der Temperaturfühler 8 und der Differenzdrucksensor 16 über eine Temperaturmeßleitung 23 beziehungsweise über eine Differenzdruckmeßleitung 24 mit einer Meßwertverarbeitung 25 verbunden. Die Meßwertverarbeitung 25 digitalisiert die aufgenommenen Meßwerte mit Hilfe eines Analog-Digitalwandlers, um die digitalisierten Meßwerte anschließend einem Mikrokontroller 26 über einen Datenbus 27 zur Verfügung zu stellen. Der Mikrokontroller 26 ist über ein Kabel 28 mit einer Anzeigeeinheit 29 verbunden, mit dessen Hilfe der Ladezustand des Bleiakkumulators 1 augenfällig gemacht werden kann. Der Mikrokontroller 26 ist ferner über ein Tastaturkabel 30 mit einer Tastatur 31 und über eine bidirektionale Datenleitung 32 mit einer Datenschnittstelle 33 verbunden, wobei die Datenschnittstelle 33 zur Steuerung beliebiger, von dem Ladezustand des Bleiakkumulators 1 abhängiger Prozesse über ein Schnittstellenkabel 34 mit nicht gezeigten Steuerungseinheiten verbindbar ist.



Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels der Vorrichtung 2 gemäß Fig. 1. Man erkennt zwei unterschiedlich tief in die Schwefelsäure 4 des Bleiakkumulators 1 eintauchende Tauchrohre 9, 10 mit jeweils einer in ihrem Inneren angeordneten Elektrode 11 beziehungsweise 19. Im Inneren der Tauchrohre 9, 10 findet wiederum eine elektrolytische Zersetzung der wässrigen Schwefelsäure 4 unter Bildung von Wasserstoffgas statt, so daß sich ein Gleichgewicht zwischen dem in den Tauchrohren 9, 10 jeweils herrschenden Innendruck und dem hydrostatischen Druck einstellt, der sich an der zugeordneten ersten Gastiefe 21 beziehungsweise zweiten Gastiefe 22 ausbildet.

In Abwandlung zu dem in Fig. 2 gezeigten Ausführungsbeispiel ist ein Gleichspannungswandler 35 erkennbar, der über eine Bleidioxidelektrodenanschlußleitung 36 und über eine Bleielektrodenanschlußleitung 37 mit der positiven Bleidioxidelektrode 6 beziehungsweise mit der negativ geladenen Bleielektrode 5 verbunden ist. Der Gleichspannungswandler 35 wandelt die zwischen der Bleielektrode 5 und Bleidioxidelektrode 6 abfallende Gleichspannung in eine höhere Gleichspannung um, die mit Hilfe einer Elektrodenanschlußleitung 38 beziehungsweise einer Gegenelektrodenanschlußleitung 39 an die Elektroden 11, 19 einerseits und an eine positive Gegenelektrode 40 andererseits angelegt ist.

Zwischen der Elektrodenanschlußleitung 38 und den Elektroden 11, 19 ist eine Strommeßeinheit 41 vorgesehen, die über eine Strommeßleitung 42 mit dem Mikrokontroller 26 verbunden ist. Mit Hilfe der Strommeßeinheit 41 ist feststellbar, ob ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Beispielsweise ist das Eindringen von Schwefelsäure 4 in die Tauchrohre 9, 10 durch den von der Strommeßeinheit 42 angezeigten Stromfluß infolge der Wasserstoffentwicklung an den Elektroden 11, 19 nachweisbar. Zeigt die Meßeinheit 42 keinen Stromfluß an, kann davon ausgegangen werden, daß sich das System in einem Gleichgewichtszustand

befindet, um so Unsicherheiten bezüglich des Ladezustandes des Bleiakkumulators 1 zu vermeiden.

- Die positive Gegenelektrode 40 ist im Inneren eines mikroperforierten Hüllrohres 43 angeordnet, das den Durchtritt der Schwefelsäure 4 erlaubt, eine Verschmutzung des Elektrolyten außerhalb des Hüllrohres 42 durch die positive Gegenelektrode 40 jedoch weitgehend verhindert.
- 10 Die Elektrolyse mit Hilfe des Gleichspannungswandlers 35 belastet vorteilhafterweise beide Akkumulatorelektroden 5, 6 in gleichem Maße. Die zwischen der Gegenelektrode 40 und den Elektroden 11, 19 herrschende erhöhte Gleichspannung erweitert darüber hinaus die Möglichkeiten bei Auswahl eines geeigneten Materials
- 15 für die Elektroden 11, 19, die bei nicht erhöhten Gleichspannungen auf Materialien beschränkt ist, die durch keine oder eine vernachlässigbare Wasserstoffüberspannung gekennzeichnet sind. Zwar werden Materialien wie beispielsweise Platin oder Paladium den genannten Ansprüchen gerecht. Ihre Verwendung ist jedoch
- 20 kostenintensiv und erfordert zusätzliche, nachfolgend im Zusammenhang mit den Fig. 5 und 6 genauer beschriebene Aufwendungen hinsichtlich des Anschlusses an eine Elektrodenanschlußleitung, die zweckmäßigerweise aus einem kostengünstigeren Material besteht.
- 25 Darüber hinaus ist es wichtig, daß der Elektrolyt durch Spuren gelösten Elektrodenmaterials nicht verunreinigt wird. So reichen bereits geringe Menge an gelöstem Gold aus, den Lade- beziehungsweise Entladevorgang des Akkumulators 1 nachhaltig zu
- 30 beeinträchtigen. Die nunmehr von dem Gleichspannungswandler 35 bereitgestellte erhöhte Gleichspannung ermöglicht die Verwendung von Blei als Elektrodenmaterial, so daß die Herstellungskosten der Elektroden gering und darüber hinaus Verunreinigung der Schwefelsäure 4 vermieden sind.

In einem weiteren, nicht gezeigten Ausführungsbeispiel ist die Polarität der an der elektrolytischen Gaserzeugung beteiligten Elektroden 11, 19 invertiert. An den nunmehr positiv geladenen Elektroden 11, 19 entsteht daher gasförmiger Sauerstoff, der in den Tauchrohren 9, 10 aufsteigt und die flüssige Schwefelsäure 4 verdrängt.

Fig. 4 zeigt ein drittes Ausführungsbeispiel der Vorrichtung gemäß Fig. 2 und verdeutlicht insbesondere eine Vorrichtung zur Messung einer Säureschichtung innerhalb des Bleiakкумуляtors 1. Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Ausführungsbeispielen sind neben einem ersten Tauchrohr 9 und einem zweiten Tauchrohr 10 weitere Tauchrohre 44 mit weiteren Elektroden 45 und weiteren Elektrodenanschlüssen 46 erkennbar, deren Anzahl über das in Fig. 2 gezeigte Maß hinaus erhöhbar ist. Weiterhin sind neben einem ersten Drucksensor 16 weitere Drucksensoren 47 verdeutlicht, die jeweils zum Aufnehmen des sich zwischen zwei benachbarten Tauchrohren 10, 44 einstellenden Differenzdruckes eingerichtet sind und die über Differenzdruckmeßleitungen 24 mit der Meßwertverarbeitung 25 verbunden sind. Die von der Oberfläche der Schwefelsäure 4 aus gemessene Eintauchtiefe der Tauchrohre 9, 10, 44 ist mittels einer geeigneten Halterung festgelegt, wobei die Tauchrohre 9, 10, 44 weiterhin jeweils eine zugeordnete Gastiefe 21, 22 beziehungsweise 48 mit bekannter Gastiefendifferenz aufweisen.

Von benachbarten Tauchrohren 9, 10, 44 sind mittlere Säuredichten verschiedener Säureschichten meßbar, wobei die jeweilige Schicht von den Gastiefen 21, 22, 48 benachbarter Tauchrohre 9, 10, 44 begrenzt ist. Bei der gezeigten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung 1 messen beispielsweise das erste Tauchrohr 9 und das zweite Tauchrohr 10 die mittlere Säuredichte einer ersten Schicht, die von der ersten Gastiefe 21 und der zweiten Gastiefe 22 begrenzt ist. Eine höhergelegene zweite Schicht wird beispielsweise von den Gastiefen 48 der benachbar-

ten Tauchrohre 44 begrenzt. Die Differenzdrucksensoren 16, 47 sind somit einer Säureschicht mit bekannter Tiefe zugeordnet, so daß Säureschichtung über den Mikrokontroller 26 beispielsweise auf dem Bildschirm 29 darstellbar ist.

5

Fig. 5 zeigt einen Aufbau der Elektroden 11, 19, 45 und der Elektrodenanschlußleitungen 12, 20, 46 am Beispiel der Elektrode 11 sowie der Elektrodenanschlußleitung 12 im Detail. In dieser vergrößerten Ansicht ist eine säurefeste Schlauchisolierung 49 der Elektrodenanschlußleitung 12 aus einem säureresistenten Kunststoffmaterial erkennbar, die sowohl eine die Elektrodenanschlußleitung 12 langfristig auflösende Oxidation als auch eine Vergiftung der Schwefelsäure 4 durch Fremdmetalle verhindert. Die Elektrodenanschlußleitung 12 ist aus einem kostengünstigen, leitenden und korrosionsbeständigen Material wie Kupfer oder Graphit hergestellt und an ihrem sich in dem Tauchrohr 9 erstreckenden Ende mit der aus einer Platinlegierung hergestellten Elektrode 11 mittels einer Löt- oder Schweißnaht 50 leitend verbunden. Zur Vermeidung eines Spannungspaares ist die Löt- oder Schweißnaht 50 gegenüber der Schwefelsäure 4 durch eine zusätzliche Löt- oder Schweißnahtisolierung 51 abgeschirmt. An dem von der Löt- oder Schweißnaht 50 abgewandten Ende der Elektrode 11 ist die Schlauchisolierung 49 entfernt, um der Schwefelsäure 4 den Zutritt zur Elektrode 11 und damit die Gasbildung zu ermöglichen.

25

In einem nicht gezeigten Ausführungsbeispiel zur Verwendung in einer erfindungsgemäßen Vorrichtung gemäß Fig. 3 sind die Elektroden 11, 19 und die Elektrodenanschlußleitung 12, 20 jeweils einstückig ausgebildet, wobei sie beide aus einer Bleilegierung hergestellt sind. Die zur Gasbildung notwendige höhere Gleichspannung ist von dem Gleichspannungswandler 35 bereitgestellt.

30

Fig. 6 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel der Elektrode 11 gemäß Fig. 5, wobei die Schlauchisolierung 49 im Endbereich der

35

beispielweise aus drahtförmigem Kupfer bestehenden Elektroden-  
 anschlußleitung 12 entfernt ist und statt dessen eine Beschichtung  
 aus Platin zur Ausbildung der Elektrode 12 vorgesehen ist. Die  
 Elektrodenanschlußleitung 12 ist somit leitend mit der Elektrode  
 5 12 verbunden, wobei die Beschichtung gleichzeitig einen Schutz  
 vor der korrosiven Schwefelsäure 4 gewährt.

Fig. 7 zeigt ein erstes Ausführungsbeispiel der Tauchrohre 9, 10,  
 44 im Detail am Beispiel des Tauchrohres 9. Um das zur Ver-  
 10 drängung des Elektrolyten benötigte Gasvolumen zu beschränken,  
 ist der Innendurchmesser der Tauchrohre 9 möglichst gering zu  
 halten. In dem gezeigten Ausführungsbeispiel beträgt der Außen-  
 durchmesser der Tauchrohres 9 vier Millimeter bei einer Wand-  
 dicke in der Größenordnung einiger hundert mikro-Meter. Dabei ist  
 15 das Tauchrohr 9 aus Glas oder säurefestem Kunststoff hergestellt.

Die austretenden Gasblasen haben aufgrund der Oberflächen-  
 spannung der Schwefelsäure 4 die Tendenz, bis zu einer gewissen  
 Größe an einer Rohrmündung 52 des Tauchrohres 9 haften zu  
 20 bleiben, so daß die Gastiefe 21 über das von der Tauchrohrwan-  
 dung vorgegebene Maß hinaus nach unten verschoben wird. Im  
 Hinblick auf eine hohe Meßgenauigkeit der Vorrichtung 2 ist eine  
 solche Verschiebung unerwünscht. Aus diesem Grunde ist in dem  
 Tauchrohr 9 eine seitliche Durchtrittsöffnung 53 vorgesehen, die  
 25 das Austreten der Gasblasen erleichtert, indem sie der austreten-  
 den Gasblase eine seitliche Auftriebskraftkomponente verleiht, die  
 das Ablösen der Gasblase beschleunigt. Damit ist die Gastiefe 21  
 des Tauchrohres 9 im wesentlichen durch die obere Begrenzung  
 der Durchtrittsöffnung 53 festgelegt. Die Elektrode 11 und die  
 30 Elektrodenanschlußleitung 12 sind konzentrisch im Tauchrohr 9  
 angeordnet, wobei diesbezügliche Halterungsmöglichkeiten nach-  
 folgend mit Bezug auf die Fig. 19 bis 24 beschrieben sind.

Fig. 8 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel des Tauchrohres 9  
 35 gemäß Fig. 7. In der hier gezeigten Ausgestaltung verläuft die

Elektrode 11 und die Elektrodenanschlußleitung 12 nicht mehr konzentrisch innerhalb des Tauchrohres 9 sondern erstrecken sich entlang der inneren Rohrwandung, an der sie durch eine geeignete Klebung 54 beispielsweise mit Hilfe eines säurefesten Kunststoffklebers oder Glastropfens fixiert ist. Um Meßungenauigkeiten einerseits und eine ständige Energiebeanspruchung des Bleiakkulators 1 andererseits zu vermeiden, ist die Elektrode 11 bezüglich der oberen Begrenzung der Durchtrittsöffnung 53 hin ausgerichtet.

10

Fig. 9 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel der Tauchrohres 9, 10, 44 im Detail am Beispiel des Tauchrohres 9. Das gezeigte Ausführungsbeispiel weist eine seitlich in das Tauchrohr 9 eingebrachte Einkerbung 55 auf, deren oberer Rand die Gastiefe 21 des Tauchrohres 9 festlegt und die bezüglich der Elektrode 11 bündig angeordnet ist. Der Zweck der Einkerbung 55 liegt wiederum darin begründet, Gasblasen mit Hilfe einer seitlich gerichteten Auftriebskraftkomponente ein erleichtertes Ablösen von der Rohrmündung 52 zu ermöglichen.

20

Fig. 10 zeigt eine weitere Ausgestaltung des Tauchrohres 9 gemäß Fig. 9, wobei jedoch die Elektrode 11 und die Elektrodenanschlußleitung 12 exzentrisch entlang der Rohrwandung verlaufen und an dieser durch geeignete Klebungen 54 befestigt sind.

25

Fig. 11 zeigt ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Tauchrohre 9, 10, 44 am Beispiel des Tauchrohres 9, das eine abgeschrägte Rohrmündung 52 aufweist. In diesem Fall beschleunigt die Abschrägung das seitliche Ablösen der Gasblasen, indem die in alle Richtungen wirkende Auftriebskraft der Gasblase nach dem Überschreiten der Gastiefe 21 an einer Seite aufgrund einer kürzeren Seitenwandung 56 des Tauchrohres 9 einem geringeren Ausdehnungswiderstand entgegentritt.

30

Fig. 12 zeigt eine weitere Ausgestaltung des Tauchrohres 9 gemäß Fig. 11, wobei die Elektrode 11 und die Elektrodenanschlußleitung 12 im Inneren des Tauchrohres 9 an der kürzeren Seitenwandung 56 durch die Klebungen 54 befestigt sind. In dieser Ausgestaltung vereinfacht sich die Ausrichtung der Elektrode 11 auf die Gastiefe 21. Ist die Elektrode 11 beim Abschrägen der Rohrmündung 52 bereits an der kürzeren Seitenwandung 56 befestigt, bewirkt das Zuschneiden der Rohrmündung 52 ein Beschneiden der Elektrode 11 auf der Höhe der kürzeren Seitenwandung 56, so daß die Eintauchtiefe der Elektrode 11 mit der Gastiefe 21 übereinstimmt.

Fig. 13 und 14 zeigen eine Seitenansicht beziehungsweise eine Querschnittansicht einer kompakten Tauchrohranordnung 57 zur Verwendung in einer Vorrichtung gemäß Fig. 2. Die Tauchrohranordnung 57 umfaßt das erste Tauchrohr 9 und das zweite Tauchrohr 10, wobei der Durchmesser des zweiten Tauchrohres 10 größer als derjenige des ersten Tauchrohres 9 ist und sich das erste Tauchrohr 9 innerhalb des zweiten Tauchrohres 10 erstreckt. Das erste Tauchrohr 9 und das zweite Tauchrohr 10 weisen weiterhin abgeschrägte Rohrmündungen auf. Zur Bereitstellung unterschiedlicher Gastiefen 21, 22 tritt das erste Tauchrohr 9 aus der Rohrmündung 52 des zweiten Tauchrohres 10 hervor.

Fig. 15 und Fig. 16 zeigen eine Seitenansicht beziehungsweise eine Querschnittansicht einer weiteren kompakten Tauchrohranordnung 57 zur Verwendung in einer Vorrichtung 2 gemäß Fig. 3. Hierbei sind das erste Tauchrohr 9, das zweite Tauchrohr 10 und das die Gegenelektrode 40 konzentrisch umfassende Hüllrohr 43 nebeneinander angeordnet und zur Fixierung von einem elastischen Außenschlauch 58 aus einem säureresistenten Kunststoff umgeben. Wie insbesondere in Fig. 16 verdeutlicht ist, umgibt der Außenschlauch 58 weiterhin den Temperaturfühler 8 und dessen Temperaturmeßleitung 23, die jedoch zur Platzersparnis gegenüber

den in einer Linie ausgerichteten Elektroden 11, 19, 40 seitlich versetzt angeordnet sind.

Fig. 17 zeigt ein anderes Ausführungsbeispiel der Tauchrohranordnung 57 gemäß Fig. 15 und 16, wobei das Hüllrohr 43 seitlich versetzt und zwischen dem ersten Tauchrohr 9 und dem zweiten Tauchrohr 10 angeordnet ist.

Fig. 18 und Fig. 19 verdeutlichen die Halterung der Elektrodenanschlußleitungen 12, 20, 46 sowie der Elektroden 11, 19, 45 in den Tauchrohren 9, 10 44 am Beispiel des Tauchrohrs 9, der Elektrode 11 sowie der Elektrodenanschlußleitung 12 in einer seitlichen Schnittansicht beziehungsweise einer Querschnittansicht. Die Elektrodenanschlußleitung 12 weist hierbei eine gewellte Struktur auf, die aufgrund elastischer Materialeigenschaften der Elektrodenanschlußleitung 12 ein federartiges Zusammenziehen unter Zunahme der seitlichen Ausdehnung der Elektrodenanschlußleitung 12 bewirkt. Diese seitliche Ausdehnung wird jedoch durch den Innendurchmesser des Tauchrohres 9 begrenzt, so daß Andruckkräfte im Innern des Tauchrohres 9 erzeugt werden, mit deren Hilfe die Elektrodenanschlußleitung 12 und die Elektrode 11 in dem Tauchrohr 9 gehalten sind.

Fig. 20 und 21 zeigen eine weitere Ausgestaltung der Elektrodenhalterung gemäß Fig. 18 in einer seitlichen Schnittansicht beziehungsweise in einer Querschnittansicht. Die Elektrodenanschlußleitung 12 verläuft konzentrisch im Inneren des Tauchrohres 9 und wird dort in ihrem Endbereich von einer Elektrodenfixierung 59 gehalten. Die Elektrodenfixierung 59 ist aus einem säurefesten elastischen Kunststoffmaterial hergestellt und weist radial verlaufende Querverstrebungen 60 und einen Kreisabschnitt 61 auf, der über eine mittige, zum Hindurchführen der Elektrodenanschlußleitung 12 eingerichtete Durchgangsöffnung 62 verfügt.



Zur Fixierung der Elektrode 11 wird die Elektrodenanschlußleitung 12 zunächst durch die Durchgangsöffnung 62 hindurchgeführt und beispielsweise durch Klebung fest mit der Elektrodenfixierung 59 verbunden. Hiervon abweichend ist die besagte Verbindung  
 5 bereits bei der Herstellung der Elektrodenfixierung 59 durch Einbeziehen der Elektrodenanschlußleitung 12 in ein Spritzformverfahren erzeugbar. Anschließend wird die Elektrodenfixierung 59 in die Rohrmündung 52 gepreßt. Dabei ist die Elektrodenfixierung 59 so an den Innendurchmesser des Tauchrohres 9 angepaßt, daß die  
 10 Querverstrebungen 60 beim Einpressen mit Druck beaufschlagt werden, um so die in der Elektrodenhalterung 59 befestigte Elektrode 11 bezüglich der Gastiefe 21 ausgerichtet zu fixieren.

Fig. 22 und Fig. 23 zeigen eine weitere Ausgestaltung der Elektrodenanschlußleitung 12 sowie der Elektrode 11 in einer geschnittenen Seitenansicht beziehungsweise in einer Querschnittsansicht. Es ist erkennbar, daß sowohl die Elektrodenanschlußleitung 12 als auch die Elektrode 11 als Beschichtung der inneren  
 15 Wandung des Tauchrohres 9 ausgebildet sind, wobei das untere Ende der Elektrode 11 bündig zu der Gastiefe 21 des Tauchrohres 9 ausgerichtet ist.  
 20

Fig. 24 zeigt eine geschnittene Seitenansicht des Tauchrohres 9 sowie eines Halterungsaufsatzes 63 aus Kunststoff. Der Halterungsaufsatz 63 umfaßt einen Aufnahmebereich 64 zum Anschluß  
 25 an das Tauchrohr 9 und einen dem Aufnahmebereich 64 gegenüberliegenden Einspannbereich 65, der mit der Elektrode 11 fest verbunden und von einer abgeschrägten Gasaustrittsöffnung 66 begrenzt ist. Der Aufnahmebereich 64 ist zum gasdichten Umschließen des Tauchrohres 9 eingerichtet und weist einen die  
 30 Anbringung des Halterungsaufsatzes 63 vereinfachenden Anschlagsabsatz 67 auf. Der obere Rand des Einspannbereichs ist bezüglich der kürzeren Seitenwandung 56 des Halterungsaufsatzes 63 ausgerichtet angeordnet, so daß der freiliegende Bereich

der Elektrode 11, der der Schwefelsäure 4 zugänglich ist, bündig mit der kürzeren Seitenwandung 56 abschließt.

Die Fig. 25, 26 und 27 zeigen verschiedene Ausführungsbeispiele der Stromzuführung für die in den gasdichten Tauchrohren 9, 10, 44 angeordneten Elektroden 11, 19, 45.

Fig. 25 zeigt einen Verbindungsstutzen 68, der zur gasdichten Verbindung des Tauchrohres 9 mit der Schlauchanbindung 14 eingerichtet ist. Der dargestellte Verbindungsstutzen 68 ist aus säureresistentem, nicht leitendem Kunststoff hergestellt und verfügt über eine Leitungsdurchführung 69 zum Hindurchführen der Elektrodenanschlußleitung 12. Die Leitungsdurchführung 69 ist beispielsweise durch einfaches Durchstechen der Seitenwandung des Verbindungsstutzen 68 erzeugbar, wobei die Leitungsdurchführung 69 nach dem Durchstechen und dem Hindurchführen der Elektrodenanschlußleitung 12 mit einem geeigneten Kleber gasdicht verschlossen wird.

Fig. 26 zeigt einen metallischen Verbindungsstutzen 68 zur gasdichten Verbindung des Tauchrohres 9 mit der Schlauchanbindung 14, der an seiner Innenseite eine innere Lötstelle 70 zum Anschließen des sich im Tauchrohr 9 erstreckenden Teils der Elektrodenanschlußleitung 12 aufweist. Der inneren Lötstelle 70 gegenüberliegend ist eine äußere Lötstelle 71 zur elektrischen Verbindung der Elektrode 11 mit dem Bleielektrodenanschluß 13 beziehungsweise mit der Strommeßeinheit 41 vorgesehen.

Fig. 27 zeigt einen Verbindungsstutzen 68 aus Kunststoff, der zur elektrischen Anbindung der Elektrode 11 einen metallischen Leitungsabschnitt 72 aufweist. Der Leitungsabschnitt 72 ist gasdicht in den Verbindungsstutzen 68 eingefügt und verfügt über eine innere Lötstelle 70 sowie eine äußere Lötstelle 71, um die im Inneren des Tauchrohres 9 angeordnete Elektrode 11 mit einer beliebigen äußeren Schaltung zu verbinden.

## PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Vorrichtung zur Dichtebestimmung eines Elektrolyten (4) mit  
wenigstens zwei mit einer offenen Rohrmündung (52) unter-  
schiedlich tief in den Elektrolyten (4) eintauchenden Tauch-  
rohren (9, 10, 44), die jeweils bis zu einer zugeordneten  
10 Gastiefe (21, 22, 48) mit Gas befüllbar sind und zueinander  
eine festgelegte Gastiefendifferenz (d) aufweisen, und mit  
wenigstens einem Drucksensor (16) zur Ermittlung des  
Druckunterschiedes in den Tauchrohren (9, 10, 44), dadurch  
gekennzeichnet, daß in den Tauchrohren (9, 10, 44) an eine  
15 Spannungsquelle (5, 35) angeschlossene Elektroden (11, 19,  
45) angeordnet sind, mit denen bei Kontakt mit dem Elek-  
trolyten (4) Gas zum Befüllen der Tauchrohre (9, 10, 44) bis  
zur jeweiligen Gastiefe (21, 22, 48) erzeugbar ist.
- 20 2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, wobei die Tauchrohre (9,  
10, 44) senkrecht ausgerichtet sind und die jeweilige Elek-  
trode (11, 19, 45) eine Eintauchtiefe aufweist, die mit der  
Gastiefe (21, 22, 48) des jeweiligen Tauchrohres (11, 19,  
45) im wesentlichen übereinstimmt.
- 25 3. Vorrichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei zum Anschluß  
der Elektroden (11, 19, 45) an die elektrische Spannungs-  
quelle (5, 35) Elektrodenanschlußleitungen (12, 20, 46)  
vorgesehen sind, die jeweils von einer säureresistenten  
Isolierung (49) umgeben sind.
- 30 4. Vorrichtung gemäß Anspruch 3, wobei die jeweilige Elek-  
trodenanschlußleitung (12, 20, 46) aus einem elastischen  
Material besteht und eine in Querrichtung gewellte Draht-  
struktur aufweist, so daß in einer gestreckten Stellung über  
35 die sich einstellenden Federkräfte Andruckkräfte an eine

Innenwandung des jeweiligen Tauchrohres (9, 10, 44) zur Halterung der jeweiligen Elektrode (11, 19, 45) erzeugbar sind.

- 5 5. Vorrichtung gemäß Anspruch 3 mit einer im Innern des jeweiligen Tauchrohres (9, 10, 44) angeordneten Elektrodenfixierung (59) aus einem elastischen Kunststoffmaterial, die über radial verlaufende Querverstrebungen (60) und einen mit den Querverstrebungen (60) verbundenen Kreisabschnitt (61) mit einer Durchgangsöffnung (62) zum Hindurchführen der jeweiligen Elektrodenanschlußleitung (12, 20, 46) verfügt, wobei der Kreisabschnitt (61) fest mit der Elektrodenanschlußleitung (12, 20, 46) verbunden ist und die Länge der Querverstrebungen (60) so an den Innendurchmesser des jeweiligen Tauchrohres (9, 10, 44) angepaßt ist, daß in einer in das jeweilige Tauchrohr (9, 10, 44) eingefügten Stellung die zur Fixierung der jeweiligen Elektrode (11, 19, 45) notwendigen Haltekräfte erzeugbar sind.
- 10 20 6. Vorrichtung gemäß Anspruch 3, wobei ein auf die Rohrmündung (52) des jeweiligen Tauchrohres (9, 10, 44) gasdicht aufschiebbarer Halterungsaufsatz (63) vorgesehen ist, der an seinem von dem jeweiligen Tauchrohr (9, 10, 44) abgewandten, abgeschrägten Ende eine Gasaustrittsöffnung (66) sowie einen mit der jeweiligen Elektrode (11, 19, 45) fest verbundenen Einspannbereich (65) aufweist.
- 25 7. Vorrichtung gemäß Anspruch 3, wobei die Tauchrohre (9, 10, 44) zur Vereinfachung der Ablösung austretender Gasbläschen abgeschrägte Rohrmündungen (52) aufweisen.
- 30 8. Vorrichtung gemäß Anspruch 3, wobei die Tauchrohre (9, 10, 44) zur Vereinfachung der Ablösung austretender Gasbläschen eine seitliche Durchtrittsöffnung (53) aufweisen.

9. Vorrichtung gemäß Anspruch 3, wobei die Tauchrohre (9, 10, 44) zur Vereinfachung der Ablösung austretender Gasbläschen eine seitliche Einkerbung (55) aufweisen.
- 5 10. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 3 bis 9, wobei das jeweilige Tauchrohr (9, 10, 44) an seinem vom Elektrolyten (4) abgewandten Ende mit einem Verbindungsstutzen (68) gasdicht verbunden ist, der aus Kunststoff hergestellt ist und eine in seiner Seitenwandung angeordnete zum gasdichten  
10 Hindurchführen der jeweiligen Elektrodenanschlußleitung (12, 20, 46) eingerichtete Leitungsdurchführung (69) aufweist.
11. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 3 bis 9, wobei das jeweilige Tauchrohr (9, 10, 44) an seinem vom Elektrolyten (4) abgewandten Ende mit einem Verbindungsstutzen (68)  
15 gasdicht verbunden ist, der eine zumindest abschnittsweise elektrisch leitende Seitenwandung (68, 72) aufweist, an deren Außen- und Innenseite die jeweilige Elektrodenanschlußleitung (12, 20, 46) leitend befestigt ist.
- 20 12. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 3 bis 11, wobei die in eine wässrige Elektrolytlösung (4) eintauchenden Elektroden (11, 19, 45) aus einem Material mit geringer Wasserstoffüberspannung hergestellt und zur Bildung von Wasserstoffgas an eine in einem geladenen Zustand negative Akkumulatorelektrode (5) eines Akkumulators (1) angeschlossen  
25 sind.
13. Vorrichtung gemäß Anspruch einem der Ansprüche 3 bis 11 mit einem Gleichspannungswandler (35), der zum Umwandeln einer zwischen zwei Akkumulatorelektroden (5, 6) abfallenden Gleichspannung in eine höhere Gleichspannung und zum Anlegen der erhöhten Spannung an die Elektroden (11, 19, 45) einerseits und andererseits an eine Gegenelek-  
30

trode (40) eingerichtet ist, wobei die Gegenelektrode (40) von einem mikroperforierten Hüllrohr (43) umgebenen ist.

- 5 14. Vorrichtung gemäß Anspruch 13, wobei die Elektroden (11, 19, 45) in eine wässrige Elektrolytlösung eintauchen und zur elektrochemischen Wasserstoffgasbildung bezüglich der Gegenelektrode (40) negativ aufgeladen sind.
- 10 15. Vorrichtung gemäß Anspruch 13, wobei die Elektroden (11, 19, 45) in eine wässrige Elektrolytlösung eintauchen und zur elektrochemischen Sauerstoffgasbildung bezüglich der Gegenelektrode (40) positiv aufgeladen sind.
- 15 16. Vorrichtung gemäß Anspruch 14 oder 15, wobei die Elektroden (11, 19, 45) und die jeweils zugeordnete Elektrodenanschlußleitung (12, 20, 46) einstückig ausgebildet und aus einem einheitlichen Material, insbesondere aus Blei hergestellt sind.
- 20 17. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 3 bis 15, wobei die jeweilige Elektrodenanschlußleitung (12, 20, 46) aus Kupfer oder Graphit hergestellt und mit der jeweiligen Elektrode (11, 19, 45) mittels einer Löt- oder Schweißnaht (50) verbunden ist.
- 25 18. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 3 bis 15, wobei die jeweilige Elektrode (11, 19, 45) als Beschichtung eines Endbereichs der jeweiligen Elektrodenanschlußleitung (12, 20, 46) ausgebildet ist, deren nicht beschichteter Abschnitt, von einer säureresistenten Isolierung (49) umgeben ist.
- 30 19. Vorrichtung gemäß Anspruch 3 bis 15, wobei die jeweilige Elektrode (11, 19, 45) als Beschichtung eines Endbereichs der Innenwandung des jeweiligen Tauchrohrs (9, 10, 44) ausgebildet ist, an die sich eine jeweils als Elektrodenan-
- 35

schlußleitung (12, 20, 46) wirkende Beschichtung elektrisch leitend anschließt.

- 5      20. Vorrichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem in den Elektrolyten (4) eintauchenden Temperaturfühler (8), wobei der Temperaturfühler (8) und der oder jeder Drucksensor (16, 47) zur Digitalisierung von Meßsignalen mit einer Meßwertverarbeitung (25) verbunden sind, die über einen Datenbus (27) an einen Mikrokontroller (26) zur Berechnung des Ladezustandes aus der gemessenen Säuredichte des Akkumulators (1) angeschlossen ist.

10
- 15      21. Vorrichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zwei Tauchrohre (9, 10) unterschiedlich große Durchmesser aufweisen, wobei das erste Tauchrohr (9) sich wenigstens abschnittsweise innerhalb des zweiten Tauchrohres (10) erstreckt.
- 20      22. Vorrichtung gemäß Anspruch 13 und 20, die über einen elastischen Außenschlauch (58) verfügt, der zur Halterung zwei Tauchrohre (9, 10), das Hüllrohr (43), den Temperaturfühler (8) und eine Temperaturmeßleitung (23) umspannt.
- 25      23. Vorrichtung gemäß Anspruch 13, wobei eine beliebige Anzahl von Tauchrohren (9, 10, 44) und eine gegenüber der Anzahl der Tauchrohre um eins verminderte Anzahl von Drucksensoren (16, 47) zur Messung des Druckunterschiedes jeweils zwischen Tauchrohren (9, 10, 44) eines Tauchrohrpaares vorgesehen sind, wobei die den Drucksensoren (16, 47) zugeordneten Tauchrohrpaare mit ihren jeweiligen Gas-tiefen (21, 22, 48) Schichtbereiche des Elektrolyten (4) in unterschiedlicher Tiefe begrenzen, so daß die von den Drucksensoren (16, 47) gelieferten Meßdaten den Schichtbereichen zuordenbar sind.

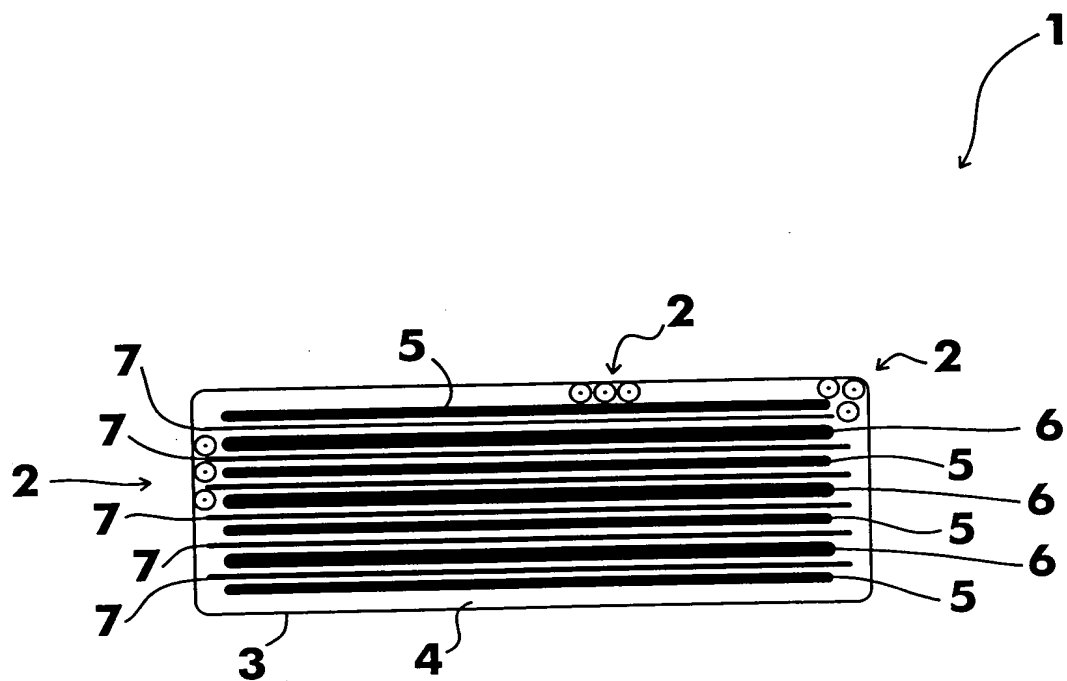
30

## ZUSAMMENFASSUNG

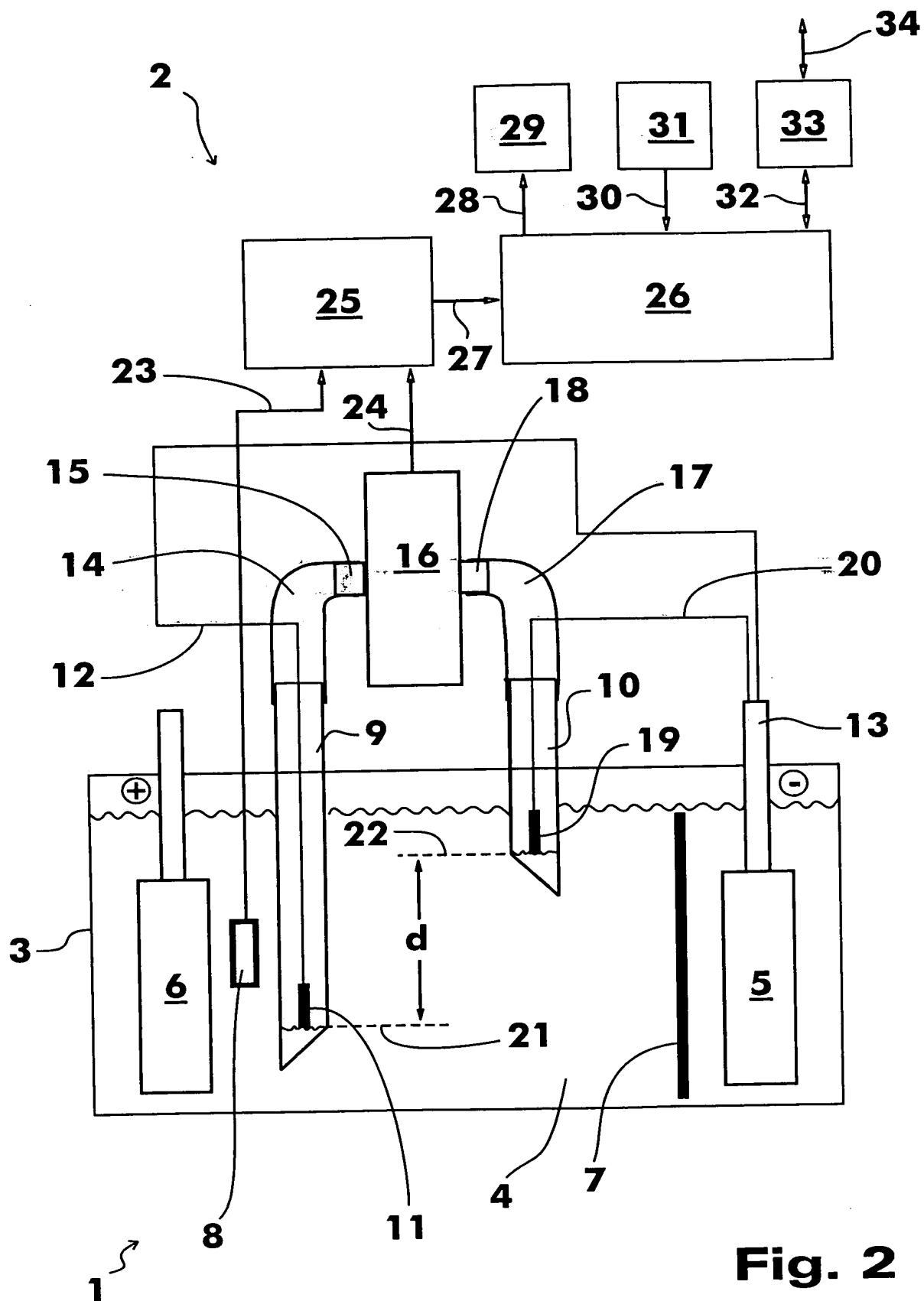
- 5 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung (2) zur Dichtebestimmung eines Elektrolyten (4). Die Vorrichtung (2) umfaßt wenigstens zwei mit einer offenen Rohrmündung (52) unterschiedlich tief in den Elektrolyten (4) eintauchende Tauchrohre (9, 10), die jeweils bis zu einer zugeordneten Gastiefe (21, 22) mit Gas befüllbar sind und
- 10 zueinander eine voreingestellte Gastiefendifferenz (d) aufweisen. Dabei dient wenigstens ein Differenzdrucksensor (16) zur Ermittlung des Druckunterschiedes in den Tauchrohren (9, 10). In den Tauchrohren (9, 10) ist jeweils eine Elektrode (11, 19) vorgesehen, die an eine Spannungsquelle (5, 35) angeschlossen ist, um
- 15 bei Kontakt mit dem Elektrolyten (4) Gas zum Befüllen der Tauchrohre (9, 10) bis zur jeweiligen Gastiefe (21, 22) zu erzeugen.

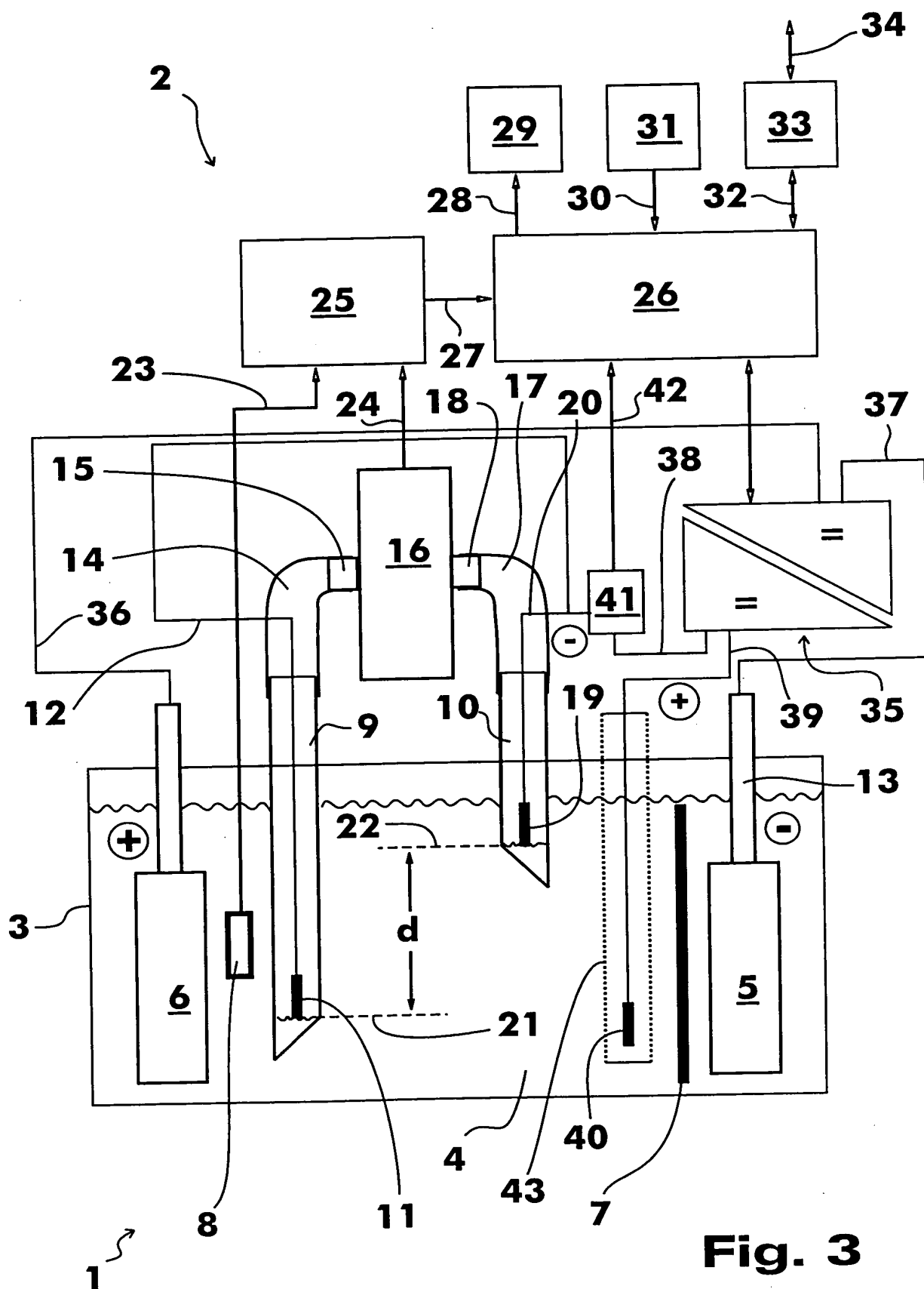
Fig. 2





**Fig. 1**





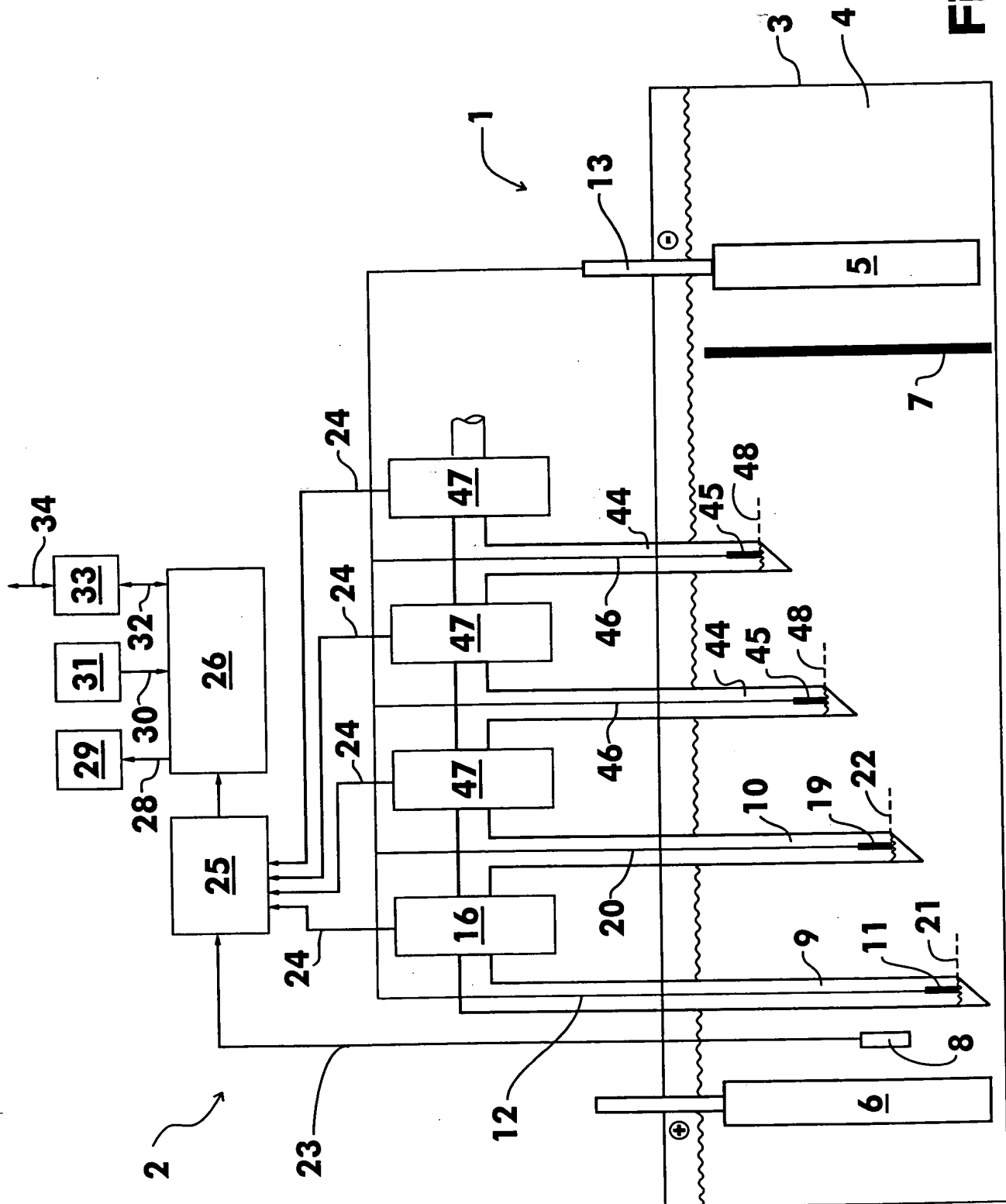


Fig. 4

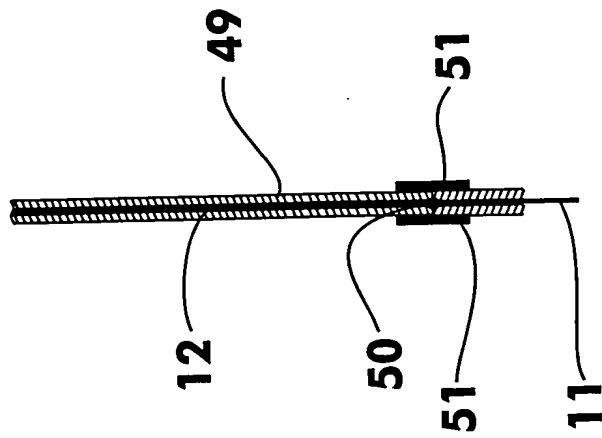


Fig. 5

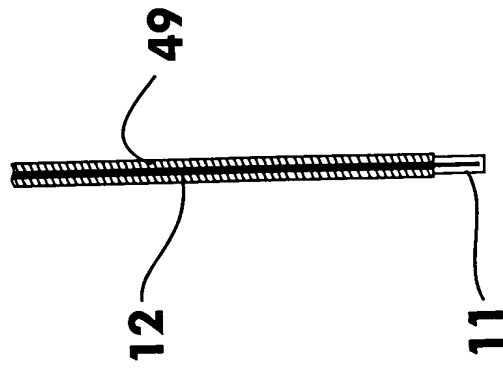


Fig. 6

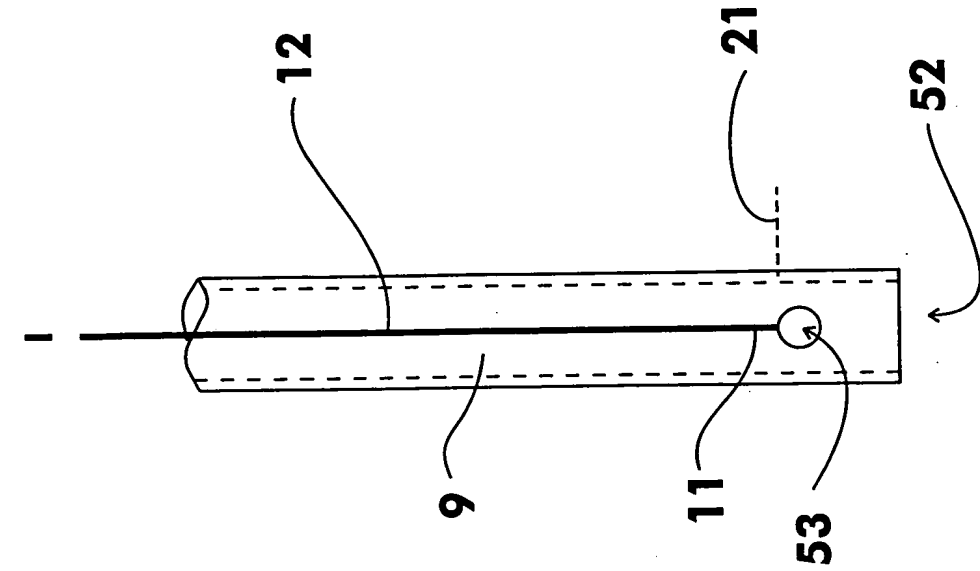


Fig. 7

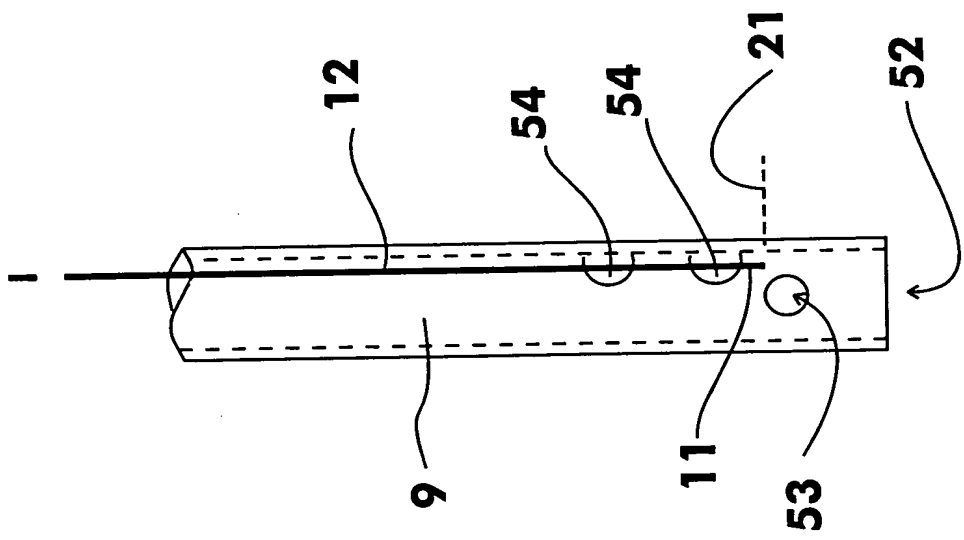
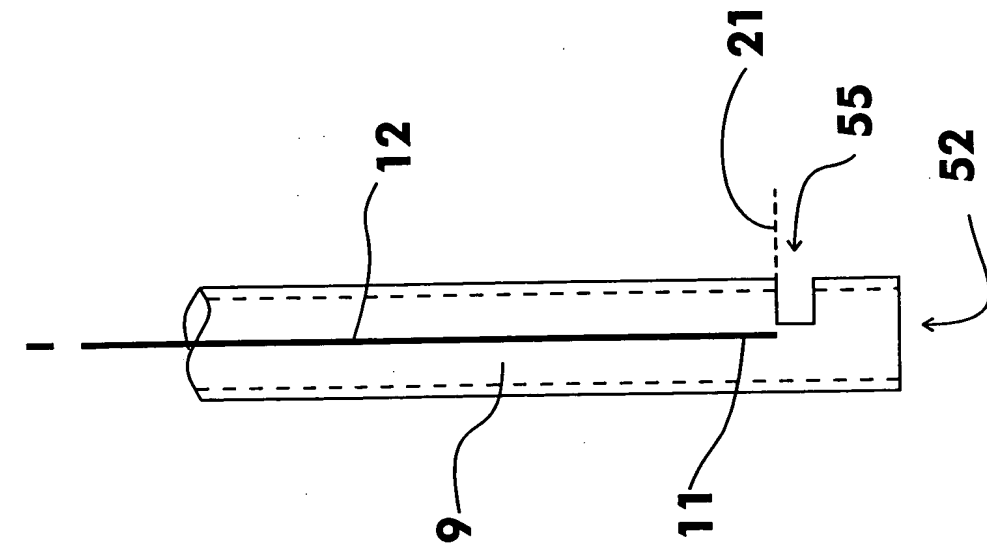
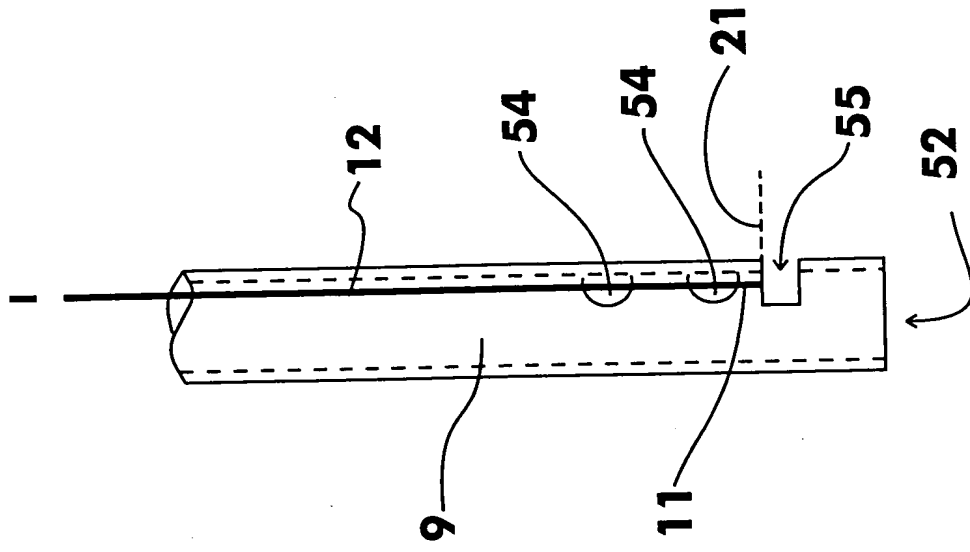


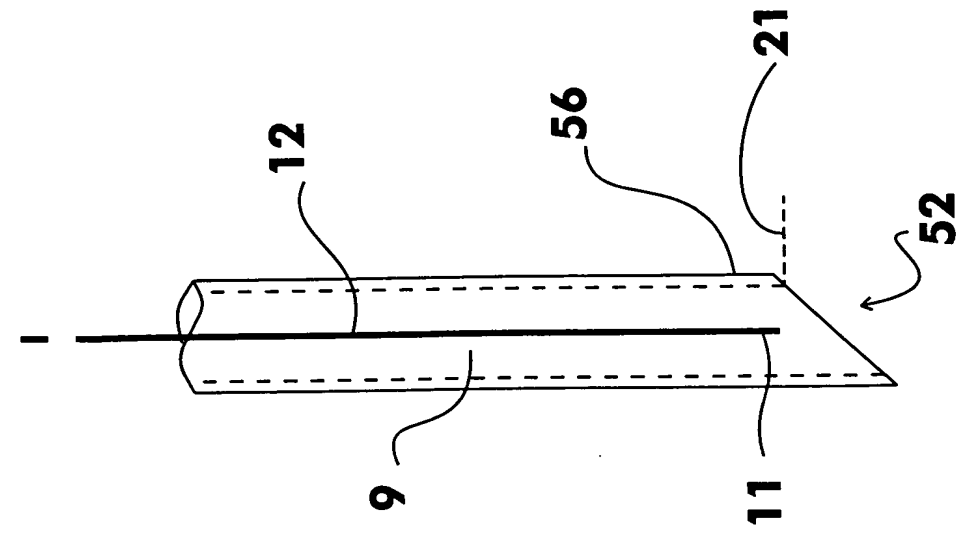
Fig. 8



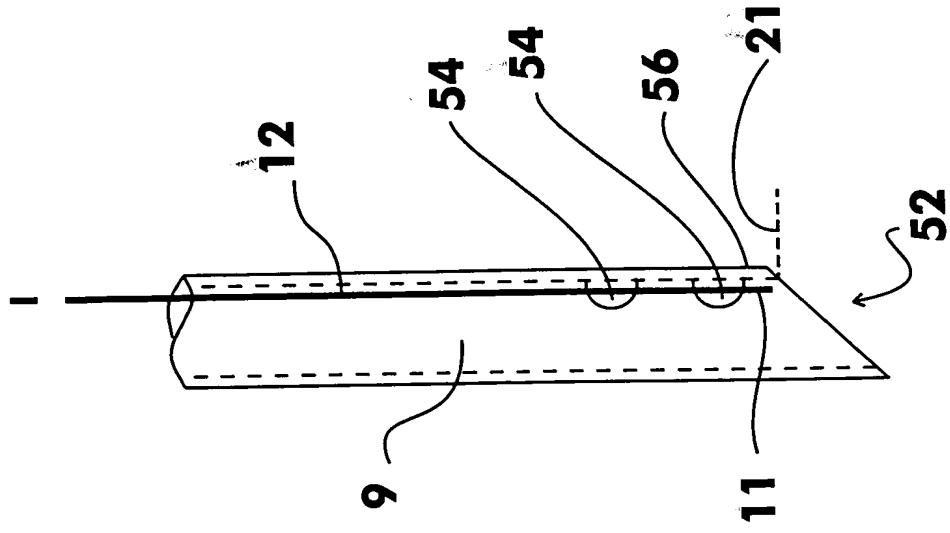
**Fig. 9**



**Fig. 10**

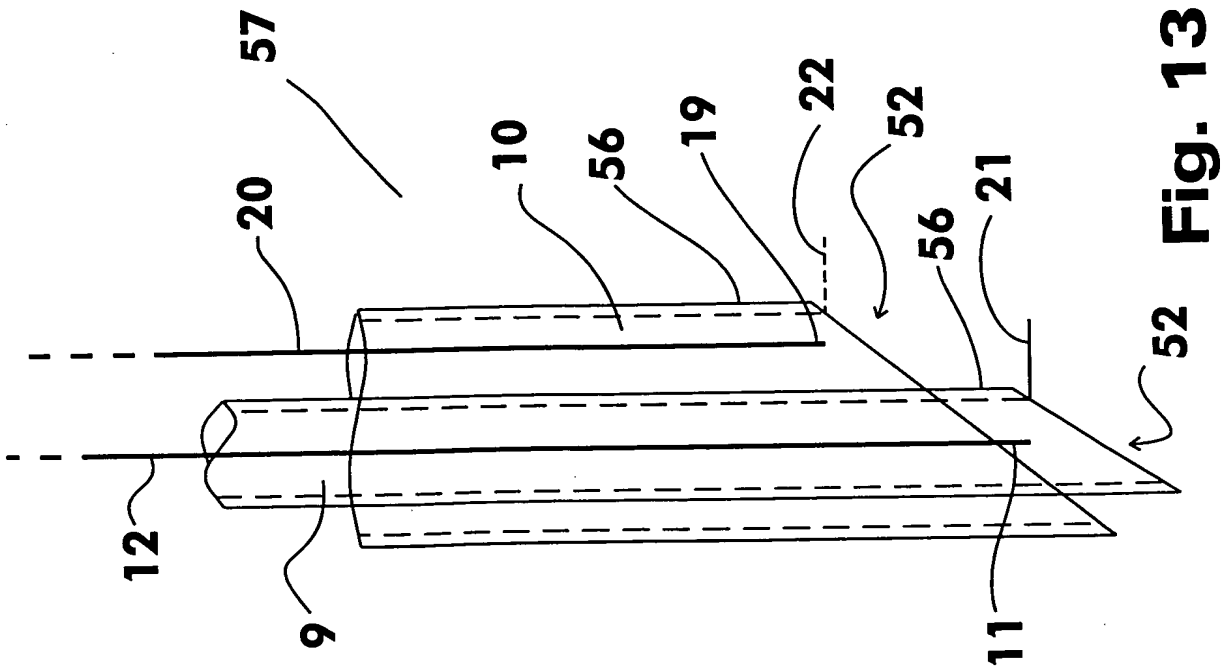


**Fig. 11**

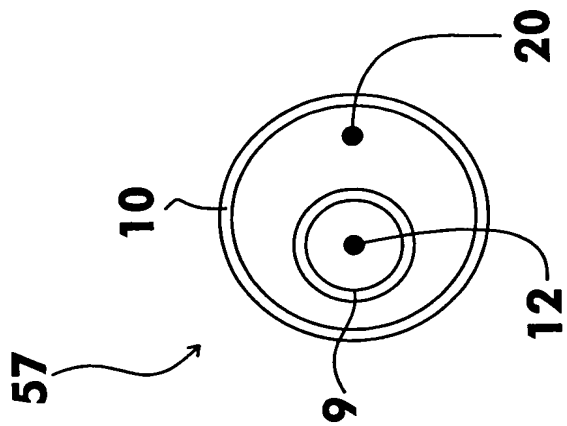


**Fig. 12**





**Fig. 13**



**Fig. 14**

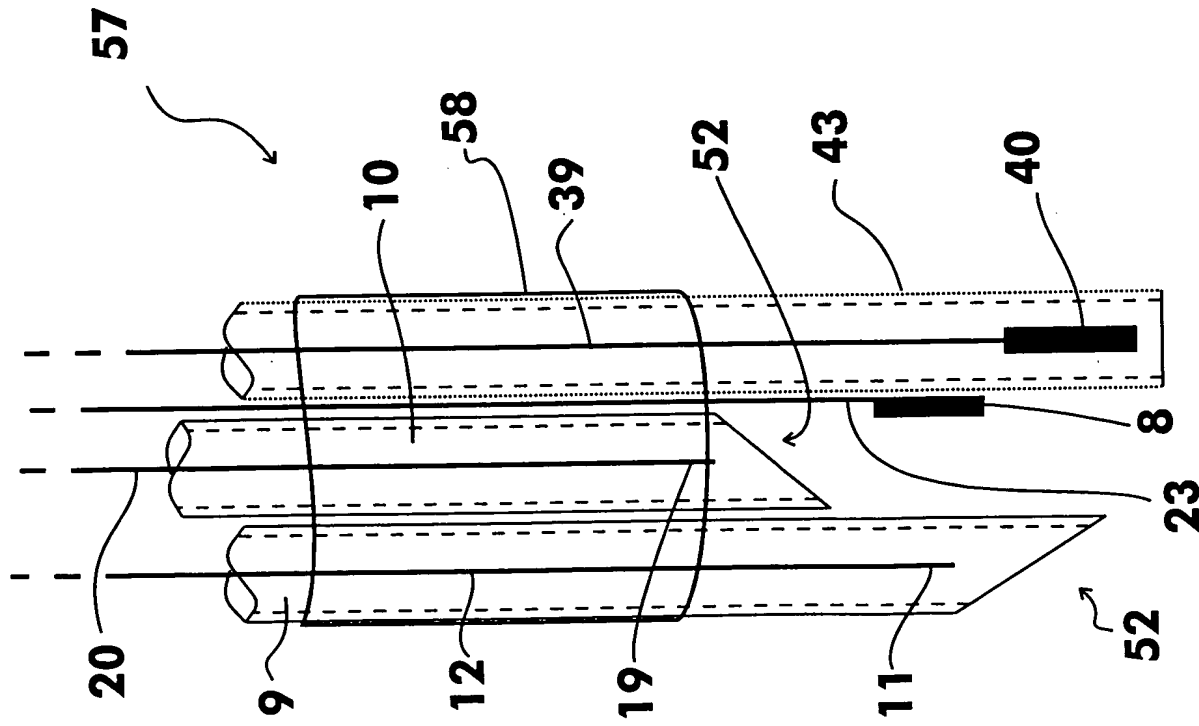


Fig. 15

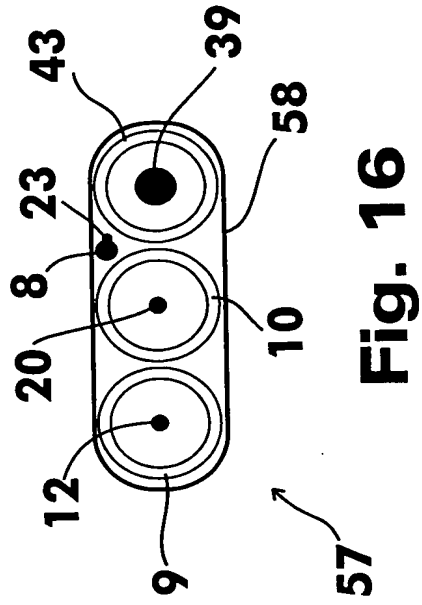


Fig. 16

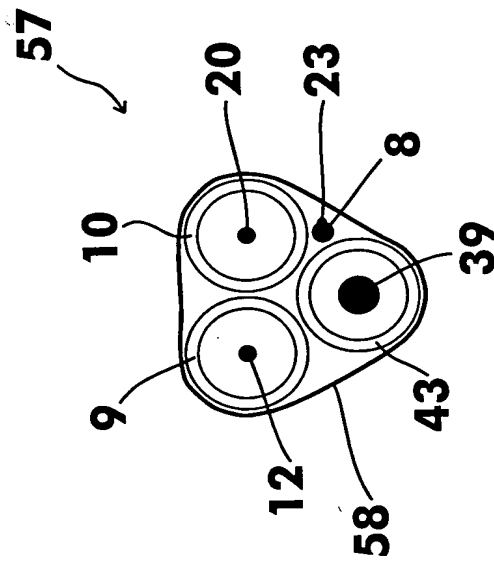
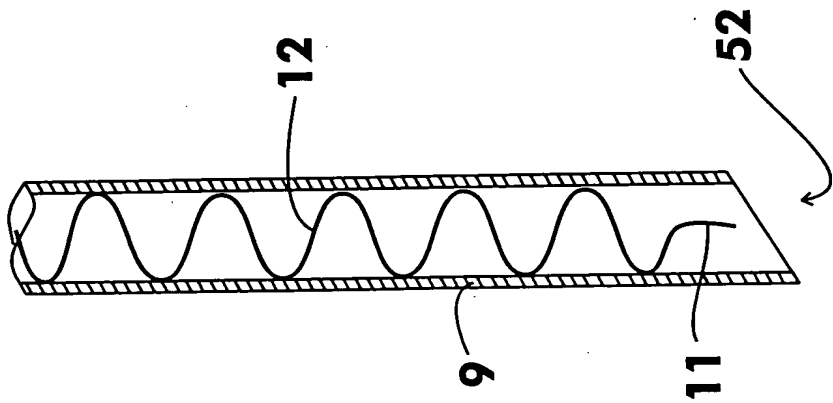
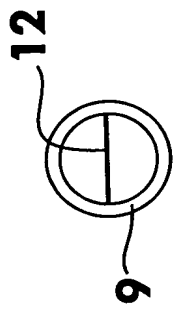


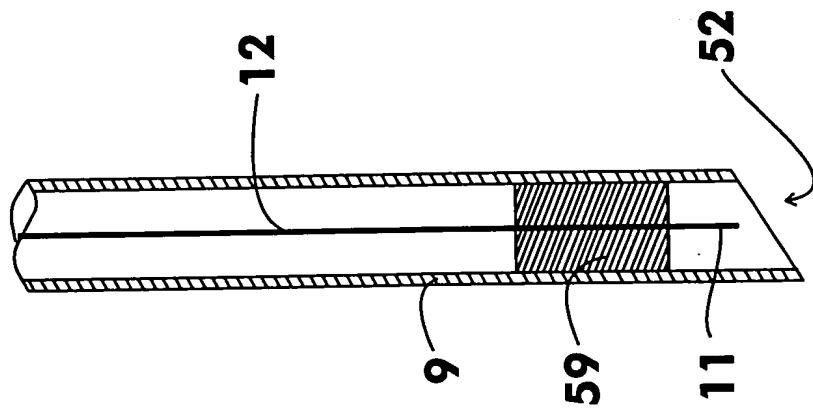
Fig. 17



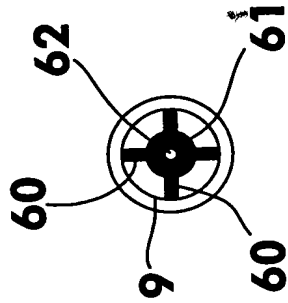
**Fig. 18**



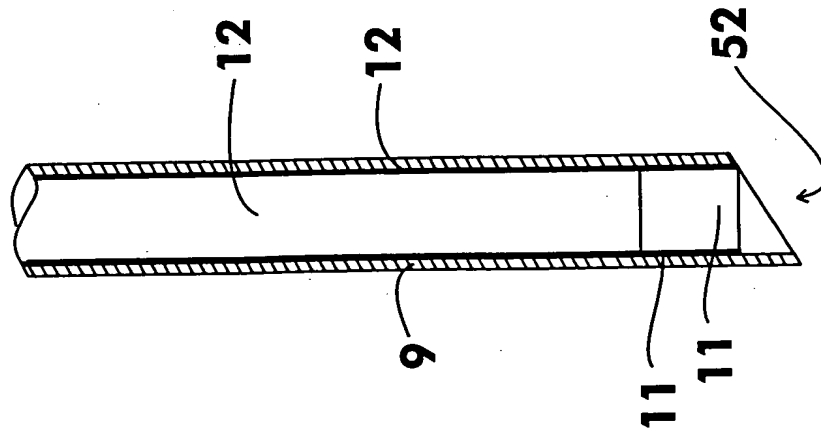
**Fig. 19**



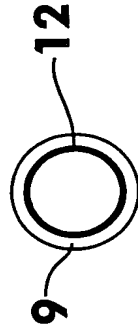
**Fig. 20**



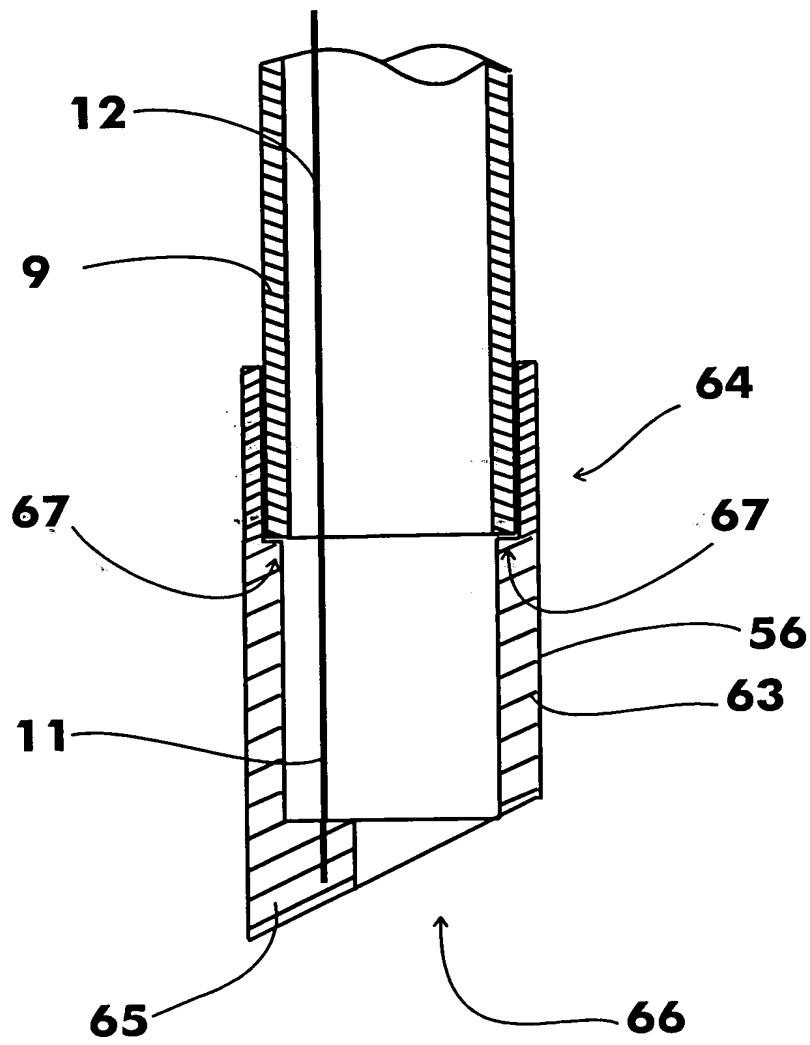
**Fig. 21**



**Fig. 22**



**Fig. 23**



**Fig. 24**

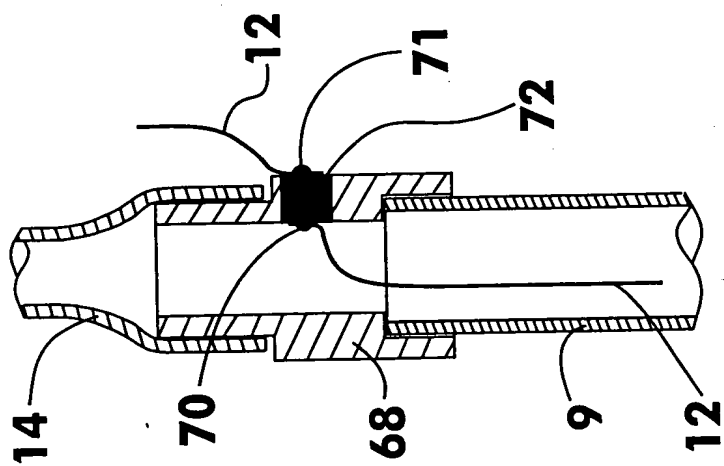


Fig. 27

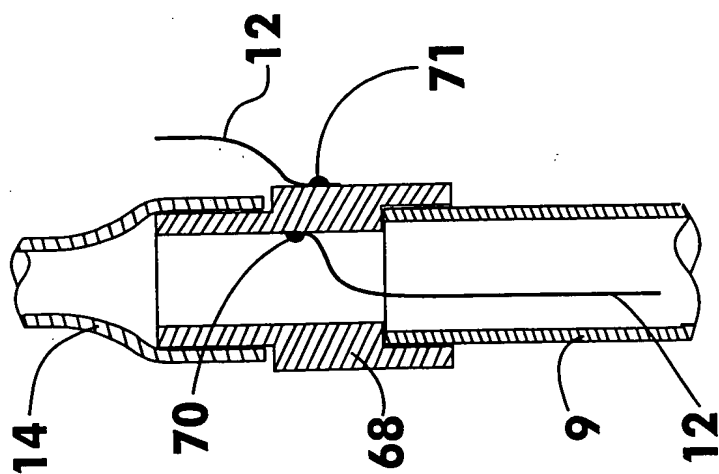


Fig. 26

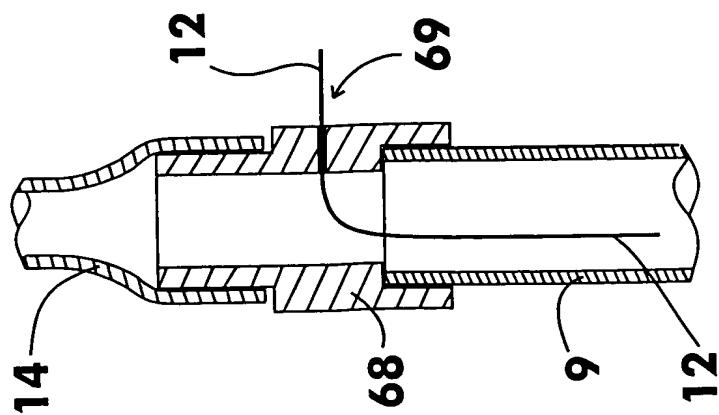


Fig. 25

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---